

PCT WO 99/05181

AN 1999:96277 CAPLUS
 DN 130:154085
 TI Initiator systems for cationic polymerization and/or crosslinking comprising an onium borate and a benzophenone, and coatings prepared by their use
 IN David, Marie-Anne; Frances, Jean-Marc
 PA Rhodia Chimie, Fr.
 SO PCT Int. Appl., 38 pp.
 CODEN: PIXXD2
 DT Patent
 LA French
 IC ICM C08F004-52
 CC 35-3 (Chemistry of Synthetic High Polymers)
 Section cross-reference(s): 37, 42

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
------------	------	------	-----------------	------

✓ PI WO 9905181	A1	19990204	WO 1998-FR1620	19980722
W: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM				
RW: GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW, AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG				
FR 2766491	A1	19990129	FR 1997-9379	19970723
FR 2766491	B1	19991008		
FR 2766490	A1	19990129	FR 1998-1251	19980129
FR 2766490	B1	19991008		
AU 9888666	A1	19990216	AU 1998-88666	19980722
AU 741905	B2	20011213		
EP 998499	A1	20000510	EP 1998-940312	19980722
R: BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE, FI				
JP 2001510861	T2	20010807	JP 2000-504172	19980722
PRAI FR 1997-9379	A	19970723		
FR 1998-1251	A	19980129		
WO 1998-FR1620	W	19980722		

OS MARPAT 130:154085

AB Initiator systems comprising .gtoreq.1 iodonium borate and .gtoreq.1 aryl ketone, activated thermally or photochem., are useful for prep. epoxy resins and/or silicones for use as coatings. Thus, an initiator soln.

was

prepd. contg. (4-isopropylphenyl)(4-methylphenyl)iodonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate 9.6, PhCOCMe2OH 9.6, 1-chloro-4-propoxythioxanthone photosensitizer 9.6, iso-PrOH 4.8, and (3,4-epoxycyclohexyl)methyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate (I) 66.4 parts. A white ink formulation comprising the initiator soln. 6.3, I

6.5,

a pigment conc. (60% rutile TiO2, 40% I) 81.7, Tone 301 4, and Byk 361 1.5% dried rapidly and with good adhesion to substrates.

ST cationic initiator polymn crosslinking; diaryliodonium borate cationic initiator; epoxy coating curing initiator; silicone coating curing initiator; aryl ketone coinitiator cationic polymn

IT Epoxy resins, preparation

RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)

(binder; initiator systems for cationic polymn. and/or crosslinking of coatings)

KRATON
EKP 207

IT Crosslinking catalysts
Polymerization catalysts
(cationic; initiator systems for cationic polymn. and/or crosslinking of coatings)

IT Epoxy resins, reactions
Epoxy resins, reactions
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(epoxy-contg. polysiloxane-; initiator systems for cationic crosslinking of)

IT Polysiloxanes, reactions
Polysiloxanes, reactions
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(epoxy-contg.; initiator systems for cationic crosslinking of)

IT Coating materials
(initiator systems for cationic polymn. and/or crosslinking of coatings)

IT Inks
(printing, white; initiator systems for cationic polymn. and/or crosslinking of coatings)

IT 25068-38-6P, Bisphenol A-epichlorohydrin copolymer 25085-98-7P, Poly[(3,4-epoxycyclohexyl)methyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate]
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(binder; initiator systems for cationic polymn. and/or crosslinking of coatings)

IT 204277-94-1, Kraton Liquid EKP 207
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(binder; initiator systems for cationic polymn. and/or crosslinking of coatings)

IT 158521-03-0D,
Dimethylsilanediol-[2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl]methylsilanediol copolymer, trimethylsilyl-terminated
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(initiator systems for cationic crosslinking of)

IT 84-11-7, Phenanthrenequinone 84-51-5, 2-Ethylanthraquinone 84-54-8, 2-Methylanthraquinone 93-91-4, Benzoylacetone 94-02-0, Ethyl benzoylacetate 94-36-0, Dibenzoyl peroxide, uses 100-52-7, Benzaldehyde, uses 117-10-2, 1,8-Dihydroxyanthraquinone 119-52-8, 4,4'-Dimethoxybenzoin 119-53-9, Benzoin 134-81-6, Benzil 7473-98-5, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone 24650-42-8, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone 178233-72-2, (4-Isopropylphenyl)(4-methylphenyl)iodonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate 220183-76-6, (4-Isopropylphenyl)(4-methylphenyl)iodonium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate 220183-80-2
RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
(initiator systems for cationic polymn. and/or crosslinking of coatings)

IT 142770-42-1, 1-Chloro-4-propoxythioxanthone
RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
(photosensitizer; initiator systems for cationic polymn. and/or crosslinking of coatings)

RE.CNT 1 THERE ARE 1 CITED REFERENCES AVAILABLE FOR THIS RECORD
RE
(1) Rhone-Poulenc; EP 0562897 A 1993 CAPLUS

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 4/52		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/05181 (43) Date de publication internationale: 4 février 1999 (04.02.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01620 (22) Date de dépôt international: 22 juillet 1998 (22.07.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/09379 23 juillet 1997 (23.07.97) FR 98/01251 29 janvier 1998 (29.01.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DAVID, Marie-Anne [FR/FR]; 6, rue Louis Aulagne, F-69200 Vénissieux (FR). FRANCES, Jean-Marc [FR/FR]; 1, rue des Flandres, F-69330 Meyzieu (FR). (74) Mandataire: TROLLET, Maurice; Direction de la Propriété Industrielle, CRIT-Carières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>	
(54) Title: NOVEL POLYMERISATION AND/OR CROSS-LINKING INITIATOR SYSTEMS COMPRISING AN ONIUM BORATE AND A BENZOPHENONE (54) Titre: NOUVEAUX SYSTEMES AMORCEURS DE POLYMERISATION ET/OU DE RETICULATION COMPRENANT UN BORATE D'ONIUM ET UNE BENZOPHENONE (57) Abstract <p>The invention concerns the field of polymerisation and/or cross-linking reaction catalysis by cationic process of monomers, oligomers and/or polymers, in particular novel polymerisation and/or cross-linking initiator systems comprising at least one onium borate and at least one benzophenone have been elaborated to satisfy the ever greater exigencies of productivity and manufacture; said polarisation initiators are used in particular for preparing resins and/or composite materials based on an organic and/or silicon matrix or optionally a matrix of acrylic monomers, oligomers, polymers.</p> (57) Abrégé <p>Le domaine de l'invention est celui de la catalyse des réactions de polymérisation et/ou de réticulation par voie cationique de monomères, oligomères et/ou polymères. De nouveaux systèmes amorceurs de polymérisation et/ou de réticulation comprenant au moins un borate d'onium et au moins une benzophénone ont été mis au point pour satisfaire aux exigences de productivité et de fabrication de plus en plus élevées; ces amorceurs sont notamment utilisés pour la préparation de résines et/ou de matériaux composites à base d'une matrice de nature organique et/ou de nature silicone et éventuellement de monomères, oligomères, polymères de nature acrylique.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brsil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**NOUVEAUX SYSTEMES AMORCEURS DE POLYMERISATION
ET/OU DE RETICULATION COMPRENANT UN BORATE D'ONIUM
ET UNE BENZOPHENONE**

5 Le domaine de l'invention est celui de la catalyse des réactions de polymérisation(s) et/ou de réticulation(s) par voie cationique, de monomères, oligomères et/ou polymères, comprenant des radicaux fonctionnels réactifs aptes à former des pontages intra et inter caténares, de manière à obtenir un revêtement ou un matériau composite polymérisé et/ou réticulé ayant une certaine dureté et une certaine tenue
10 mécanique.

 Plus précisément, la présente invention a pour objet de nouveaux systèmes amorceurs de polymérisation et/ou de réticulation par voie cationique. Ces amorceurs comprennent au moins un borate d'onium et au moins une benzophénone permettant l'initiation et le déroulement de réactions de formations de polymères et/ou de résines, à
15 partir de substrats formés de monomères, oligomères et/ou de polymères à groupements organofonctionnels réactifs.

 Les réactions plus particulièrement concernées sont celles dans lesquelles des agents cationiques agissent comme promoteurs directs des liaisons inter et/ou intra caténares.

20 En général, ces réactions se produisent par activation photochimique et/ou thermique et/ou par faisceau d'électrons. A titre d'exemple pratique, l'énergie lumineuse d'un rayonnement U.V. permet la formation de protagonistes actifs, par exemple par coupure de liaisons, et ainsi le déclenchement des réactions de polymérisation et/ou réticulation est effectué.

25 Dans la présente description, les polymères et/ou résines obtenus sont préparés à partir de monomères, oligomères et/ou polymères qui sont soit (1) de nature organique, notamment uniquement hydrocarbonée, soit (2) de nature poly-organosiloxane, et comprennent dans leur structure des groupements organo-fonctionnels, par exemple du type époxyde, oxétannes, et/ou alkényl-éther, qui réagissent par voie cationique et à
30 l'aide des nouveaux systèmes amorceurs selon l'invention décrits ci-après. On peut également en plus utiliser (3) des monomères, oligomères et/ou polymères avec des groupements acryliques, par exemple acryliques purs ou méthacryliques, qui peuvent être ajoutés dans le milieu de polymérisation cationique.

 La présente invention a donc également pour objet des compositions comprenant
35 les matériaux de base (monomères, oligomères et/ou polymères) polymérisables et/ou réticulables par voie cationique, les systèmes amorceurs décrits ci-après, et

éventuellement un ou plusieurs additifs choisis parmi ceux généralement connus dans les applications auxquelles sont destinées ces compositions.

Par exemple, ces compositions peuvent être utilisées pour la réalisation de revêtements sur objets tels que des articles ou des supports solides, notamment support papier, film polymère de type polyester ou polyoléfine, support aluminium, et/ou support fer blanc.

Des amorceurs de polymérisation et/ou réticulation, par exemple photochimique, des monomères, oligomères et/ou polymères comprenant dans leur structure des groupements organofonctionnels réactifs sont décrits dans EP-0 562 897 au nom de la Demanderesse. Les sels amorceurs de ce brevet représentent un progrès technique notable par rapport aux amorceurs antérieurement connus de type sels d'onium ou de complexes organométalliques, et en particulier par rapport à ceux dont l'anion du sel amorceur est SbF_6^- qui est l'un des seuls qui soient corrects sur le plan des performances catalytiques, mais qui pose de graves problèmes d'utilisation en raison de la présence de métaux lourds.

Les sels amorceurs selon EP-A-0 562 897 sont employés, par exemple, pour la réalisation de revêtements sur papier à partir de monomères époxydés polymérisés et réticulés par irradiation sous U.V.. Pour apprécier les performances d'amorceur, on évalue la réactivité du couple substrat/amorceur et la vitesse de polymérisation/réticulation, au travers de la vitesse de défilement nécessaire au durcissement de la couche enduite sur le papier ainsi qu'au travers du nombre de passages. Les résultats mesurés sont acceptables, mais il n'en demeure pas moins que, pour satisfaire aux exigences de productivité des applicateurs, les systèmes amorceurs se doivent d'être de plus en plus performants. Ils doivent donc permettre d'atteindre des réactivités et des vitesses de polymérisation/réticulation aussi élevées que possible, de manière à pouvoir augmenter les cadences d'enduction.

De ce fait, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de satisfaire aux exigences de productivité énoncées ci-avant.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir de nouveaux systèmes amorceurs, performants comme amorceurs vis-à-vis du plus grand nombre de monomères, oligomères et/ou polymères organofonctionnels polymérisables et/ou réticulables par voie cationique; les monomères, oligomères et/ou polymères étant notamment (1) de nature organique, de préférence uniquement hydrocarboné, ou (2) de nature polyorganosiloxane, éventuellement en mélange (3) avec d'autres monomères, oligomères et/ou polymères contenant des groupes acryliques.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir des systèmes amorceurs cationiques efficaces, en faible quantité, mais aussi faciles à manipuler et peu toxiques, et qui de ce fait, permettent d'obtenir des revêtements et/ou matériaux composites qui ne jaunissent pas au cours du temps et/ou après cuisson.

- 5 Un autre objectif de l'invention est de fournir des compositions de monomères, oligomères et/ou polymères organofonctionnels réticulables par voie cationique et, sous activation photonique et/ou thermique et/ou par faisceau d'électrons.

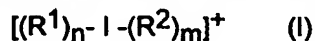
- Un autre objectif de l'invention est de fournir des compositions de ce type utilisables aussi bien en couche mince, dont l'épaisseur se situe par exemple dans
10 l'intervalle allant de 0,1 à 1 μm , qu'en couche plus épaisse, dont l'épaisseur se situe par exemple dans l'intervalle allant d'une valeur supérieure à un micromètre à plusieurs centimètres.

Un autre objectif de l'invention est de fournir des compositions de ce type pour la préparation de matériau composite.

- 15 Ces divers objectifs sont atteints par l'invention qui concerne tout d'abord, dans son premier objet, de nouveaux systèmes amorceurs comprenant au moins un borate d'onium judicieusement sélectionné et au moins une benzophénone judicieusement sélectionnée. Ainsi, le système amorceur de polymérisation et/ou de réticulation comprend :

- 20 (1) au moins un borate d'onium dont :

- (i) l'entité cationique est choisie parmi les sels d'onium de formule (I)



formule dans laquelle :

- les radicaux R^1 , identiques ou différents, représentent un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C_6-C_{20} , ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote et/ou du soufre,
- les radicaux R^2 , identiques ou différents, représentent R^1 , un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{30} , ou un radical alkényle linéaire ou ramifié en C_1-C_{30} ,
- lesdits radicaux R^1 et R^2 étant éventuellement substitués par :
 - un groupement alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{25} ,
 - un groupement alcoxy OR^{13} ,
 - un groupement cétonique $-(C=O)-R^{13}$,
 - un groupement ester ou carboxylique $-(C=O)-O-R^{13}$,
 - un groupement mercapto SR^{13} ,
 - un groupement mercapto SOR^{13} ,

• R^{13} étant un radical choisi parmi le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, un radical linéaire ou ramifié en C_1 - C_{25} , un radical aryl en C_6 - C_{30} , ou un radical alkylaryl dont la partie alkyle est linéaire ou ramifiée en C_1 - C_{25} et la partie aryle est en C_6 - C_{30} .

• un groupement nitro,

• un atome de chlore,

• un atome de brome,

• et/ou un groupement cyano,

- n est un nombre entier allant de 1 à $v+1$, v étant la valence de l'iode,

- m est un nombre entier allant de 0 à $v-1$, avec $n + m = v+1$;

(ii) et en ce que l'entité anionique borate a pour formule (II) :



dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers tels que $0 \leq a \leq 4$, $0 \leq b \leq 4$, et

$a + b = 4$,

- les symboles X , identiques ou différents, représentent :

• un atome d'halogène choisi parmi le chlore et/ou le fluor avec $0 \leq a \leq 3$,

• une fonction OH avec $0 \leq a \leq 2$,

- et les radicaux R^3 , identiques ou différents, représentent :

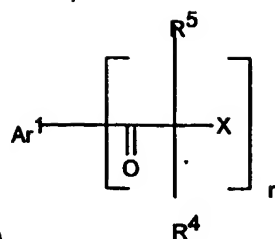
• un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, CN , $-SO_2R^{14}$,

$-O(C=O)-R^{14}$, $-O-C_nF_{2n+1}$, $-C_nF_{2n+1}$, n étant un nombre entier compris entre 1 et 20 ou substitué par au moins 2 atomes d'halogène, en particulier le fluor,

• un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que biphenyle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène, notamment un atome de fluor ou un groupement électroattracteur tel que $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2R^{14}$, $-O(C=O)-R^{14}$, R^{14} étant $-O-C_nF_{2n+1}$, $-C_nF_{2n+1}$, n étant un nombre entier compris entre 1 et 20 ;

(2) et au moins une benzophénone répondant à l'une des formules (III) à (VI) suivantes :

5

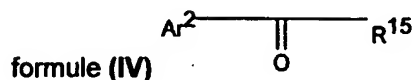


formule (III)

dans laquelle :

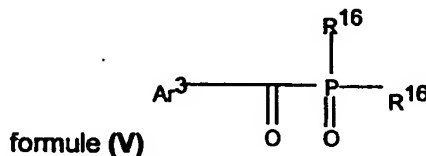
- 5 - lorsque $n = 1$, Ar^1 représente un radical aryle contenant de 6 à 18 atomes de carbone, un radical tétrahydronaphtyle, thiényle, pyridyle ou furyle ou un radical phényle porteur d'un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de F, Cl, Br, CN, OH, les alkyles linéaires ou ramifiés en C_1-C_{12} , - CF_3 , - OR^6 , -OPhényle, - SR^6 , -SPhényle, - SO_2 Phényle, - $COOR^6$, - $O-(CH_2-CH=CH_2)$, - $O(CH_2CH_2-O)_m-H$, - $O(C_3H_6O)_m-H$, m étant compris entre 1 et 100,
- 10 - lorsque $n = 2$, Ar_1 représente un radical arylène en C_8-C_{12} ou un radical phénylène-T-phénylène, où T représente -O-, -S-, - SO_2 - ou - CH_2 -,
- X représente un groupe - OR^7 ou - $OSiR^8(R^9)_2$ ou forme, avec R^4 , un groupe - $O-CH(R^{10})$ -,
- 15 - R_4 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_8 non substitué ou porteur d'un groupe -OH, - OR^6 , acyloxy en C_2-C_8 , - $COOR^6$, - CF_3 , ou -CN, un radical alcényle en C_3 ou C_4 , un radical aryle en C_6 à C_{18} , un radical phénylalkyle en C_7 à C_9 ,
- 20 - R^5 a l'une des significations données pour R^4 ou représente un radical - $CH_2CH_2R^{11}$, ou encore forme avec R^4 , un radical alkylène en C_2-C_8 ou un radical oxa-alkylène ou aza-alkylène en C_3-C_9 ,
- R^6 représente un radical alkyle inférieur contenant de 1 à 12 atomes de carbone,
- R^7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{12} , un radical alkyle en C_2-C_6 porteur d'un groupe -OH, - OR^6 ou -CN, un radical alcényle en C_3-C_6 , un radical cyclohexyle ou benzyle, un radical phényle éventuellement substitué par un atome de chlore ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{12} , ou un radical tétrahydropyrannyle-2,
- 25 - R^8 et R^9 sont identiques ou différents et représentent chacun un radical alkyle en C_1-C_4 ou un radical phényle,
- 30 - R^{10} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_8 ou un radical phényle,

- **R¹¹** représente un radical -CONH₂, -CONHR⁶, -CON(R⁶)₂, -P(O)(OR⁶)₂ ou pyridyle-2 ;



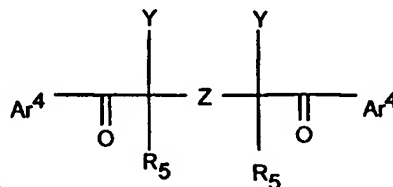
dans laquelle :

- 5 - **Ar²** a la même signification que **Ar¹** de la formule (III) dans le cas où $n = 1$,
- **R¹⁵** représente un radical choisi parmi le groupe constitué d'un radical **Ar²**, un radical -(C=O)-**Ar²**, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, un radical cycloalkyle en C₆-C₁₂, et un radical cycloalkyle formant un cycle en C₆-C₁₂ avec le carbone de la cétone ou un carbone du radical **Ar²**, ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de -F, -Cl, -Br, -CN, -OH, -CF₃, -OR⁶, -SR⁶, -COOR⁶, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₁₂ porteur éventuellement d'un groupe -OH, -OR⁶ et/ou -CN, et les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en C₁-C₈ ;



dans laquelle :

- **Ar³** a la même signification que **Ar¹** de la formule (III) dans le cas où $n=1$,
- **R¹⁶**, identiques ou différents, représentent un radical choisi parmi le groupe constitué d'un radical **Ar³**, un radical -(C=O)-**Ar³**, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, un radical cycloalkyle en C₆-C₁₂, ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de -F, -Cl, -Br, -CN, -OH, -CF₃, -OR⁶, -SR⁶, -COOR⁶, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₁₂ porteurs éventuellement d'un groupe -OH, -OR⁶ et/ou -CN, et les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en C₁-C₈ ;



dans laquelle :

- R^5 , identiques ou différents, nt les m^mes significations qu dans la formule (III),

- Y, identiques ou différents, représentent X et/ou R^4 .

- Z représente :**

- 5
- une liaison directe,
 - un radical divalent alkylène en C_1-C_6 , ou un radical phénylène, diphenylène ou phénylène-T-phénylène, ou encore forme, avec les deux substituants R^5 et les deux atomes de carbone porteurs de ces substituants, un noyau de cyclopentane ou de cyclohexane,
- 10
- un groupe divalent $-O-R^{12}-O-$, $-O-SiR^8R^9-O-SiR^8R^9-O-$, ou $-O-SiR^8R^9-O-$,
- R^{12} représente un radical alkylène en C_2-C_8 , alcénylène en C_4-C_6 ou xylène.

- et Ar^4 a la même signification que Ar^1 de la formule (III) dans le cas où $n=1$.

Avantageusement, l'entité anionique du sel d'onium est choisie parmi les espèces
15 suivantes, seul ou en mélange, de formule : $[B(C_6F_5)_4]^-$,
 $[B(C_6H_3(CF_3)_2)_4]^-$, $[B(C_6H_4OCF_3)_4]^-$, $[B(C_6H_4CF_3)_4]^-$, $[(C_6F_5)_2 B F_2]^-$, $[C_6F_5 B F_3]^-$, $[B(C_6H_3F_2)_4]^-$.

Plus particulièrement, l'entité anionique du sel d'onium est choisie parmi les espèces suivantes, seul ou en mélange, de formules : $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_3)_4]^-$.

Pour l'entité cationique du borate d'onium, celle-ci sera avantageusement choisie parmi le groupe constitué de :

- 25
- | | |
|--|---|
| $[(C_6H_5)_2 I]^+$, | $[C_8H_{17} - O - C_6H_5 - I - C_6H_5]^+$, |
| $[C_{12}H_{25} - C_6H_5 - I - C_6H_5]^+$, | $[(C_8H_{17} O - C_6H_5)_2 I]^+$, |
| $[(C_8H_{17}) - O - C_6H_5 - I - C_6H_5]^+$, | $[(C_{12}H_{25} - C_6H_5)_2 I]^+$, |
| $[(CH(CH_3)_2 - C_6H_5) - I - C_6H_5 - CH_3]^+$, | $[C_6H_4 - O - C_6H_4 - I - C_6H_4]^+$, |
| $[C_6H_4 - (C=O) - C_6H_4 - I - C_6H_4]^+$, | $[C_6H_4 - O - C_6H_4 - I - C_6H_4 - O - C_6H_4]^+$ |
| $[C_6H_4 - (C=O) - C_6H_4 - I - C_6H_4 - (C=O) - C_6H_4]^+$, | |
| $[C_6H_4 - I - C_6H_4 - O - CH_2 - O - C(OH) - C_{12}H_{25}]^+$ et leur mélange. | |

30 Les borates d'onium faisant l'objet de la présente invention peuvent être préparés par réaction d'échange entre un sel de l'entité cationique (halogénure tel que par exemple chlorure, iodure) avec un sel de métal alcalin de l'entité anionique (sodium, lithium, potassium).

Les conditions opératoires (quantités respectives de réactifs, choix des solvants, durée, température, agitation) sont à la portée d l'homme d l'art; celles-ci doivent

permettre de récupérer le borate d'onium recherché sous forme solide par filtration du précipité formé ou sous forme huileuse par extraction à l'aide d'un solvant approprié.

Les modes opératoires de synthèse des halogénures des entités cationiques de formule (I) sont connus en soi. A ce sujet, on se reportera notamment au brevet

5 EP-0 562 897 au nom de la Demanderesse.

Les modes opératoires de synthèse des sels de métal alcalin de l'entité anionique (II) sont également connus en soi ; notamment par exemple, dans le brevet EP-0 562 897 au nom de la Demanderesse.

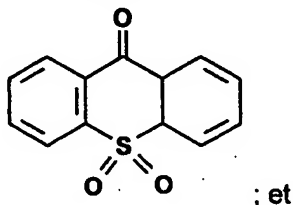
10 Dans le cadre de l'invention, de nombreux types de benzophénones peuvent être utilisés en combinaison avec le borate d'onium. A ce sujet, le type de benzophénone, employé et préféré sera fonction de l'utilisation envisagée, c'est-à-dire que, par exemple, dans le cas d'activation sous U.V., son ou ses maximum d'absorption de lumière U.V. sont adaptés avec le type d'application envisagé.

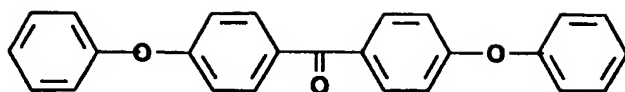
15 Par exemple, dans le cas où la composition à réticuler et/ou polymériser contient des pigments blancs absorbants dans le domaine des U.V., on sélectionnera une benzophénone ayant un maximum d'absorption de la lumière dans le domaine du visible.

Dans le cas d'une utilisation pour la fabrication de vernis silicone et/ou organique transparent sous activation U.V., on choisira une benzophénone dont le maximum d'absorption est superposable avec les raies d'émission de la lampe U.V..

20 A titre d'exemples de benzophénones, on citera notamment les produits suivants, seuls ou en mélange :

9-xanthénone ; 1-4 dihydroxyanthraquinone ; anthraquinone ;
 2-méthylanthraquinone ; 2,2'-bi (3-hydroxy-1,4-naphtoquinone) ;
 2-6 dihydroxyanthraquinone ; 1-hydroxycyclohexylphénylcétone ;
 25 1,5 dihydroxyanthraquinone ; 1,3-diphényl-1,3-propanedione ;
 5,7-dihydroxyflavone ; dibenzoylperoxyde ; acide 2-benzoylbenzoïque ;
 2-hydroxy-2méthylpropiophénone ; 2-phénylacétophénone ;
 2,4,6-triméthylbenzoyldiphénylphosphine oxyde ; anthrone ;
 bi(2,6 diméthylbenzoyl)-2,4,4-triméthylpentylphosphine oxyde ;
 30 poly [1,4-benzènedicarbonyl- alt-bis (4-phénoxyphényl)méthanone] ;

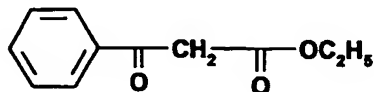




De préférence, le ou les benzophénones sont choisis parmi le groupe constitué de :

- | | |
|---|------------------------|
| 4,4'-diméthoxybenzoïne ; | phénanthrènequinone ; |
| 2-éthylantraquinone ; | 2-méthylantraquinone ; |
| 1,8-dihydroxyanthraquinone ; | dibenzoylperoxyde ; |
| 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone ; | benzoïne ; |
| 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone ; | benzaldéhyde ; |
| 4-(2-hydroxyéthoxy)phényl-(2-hydroxy-2-méthylpropyl) cétone ; | |

benzoylacétone;



, et leur mélange.

A titre d'exemples de produits commerciaux de benzophénones, on peut citer les produits commercialisés par la société CIBA-GEIGY : Irgacure 369, Irgacure 651, Irgacure 907, Darocure 1173, etc..

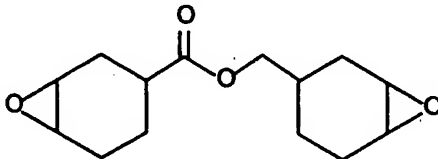
Les systèmes amorceurs selon l'invention peuvent être mis en oeuvre, tels qu'ils sont obtenus à l'issue de leur procédé de préparation, par exemple sous forme solide ou liquide ou en solution dans un solvant approprié, dans des compositions de monomères, oligomères et/ou polymères qui sont destinées à être polymérisées et/ou réticulées par voie cationique et sous activation, par exemple U.V..

Aussi selon un autre de ces aspects, la présente invention concerne, dans son second objet, des compositions comprenant au moins une matrice à base d'un monomère, d'un oligomère et/ou d'un polymère polymérisable et/ou réticulable par voie cationique, une quantité catalytiquement efficace d'au moins un système amorceur du type de ceux conformes à l'invention et décrits ci-avant, éventuellement un accélérateur de polymérisation et/ou réticulation, et éventuellement encore un ou plusieurs additifs choisis parmi ceux généralement connus dans les applications auxquelles sont destinées ces compositions.

Par quantité catalytique efficace d'amorceur, on entend selon l'invention la quantité suffisante pour amorcer la polymérisation et/ou la réticulation. Cette quantité est généralement comprise entre 0,01 et 20 parties en poids, le plus souvent entre 0,05 et 8 parties en poids pour polymériser et/ou réticuler 100 parties en poids de la matrice. Au sein du système amorceur selon l'invention, le rapport en poids borate d'onium/benzophénone est compris entre 0,1 et 10.

Selon une première disposition intéressante de l'invention prise dans son s cond objet, la composition polym'risabl et/ou réticulabl st à base de monomère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s), de nature organique, appartenant à au moins l'une des espèces organiques suivantes :

- 5 **α1.1** époxydes cycloaliphatiques, pris à eux seuls ou en mélange entre eux :
 - les époxydes du type 3,4-époxydicyclohexylméthyl-3',4'-époxydicyclo-hexane carboxylate :



- ou Bis(3,4-époxydicyclohexyl)adipate, étant particulièrement préférés ;

- 10 **α1.2** époxydes non cycloaliphatiques, pris à eux seuls ou en mélange entre eux ;
 • les époxydes du type de ceux résultant de la condensation de Bisphénol A et d'épichlorhydrine et du type :
 - di et triglycidyléthers de Bisphénol A alcoxylé de 1,6 hexanediol, de glycérol, de néopentylglycol et de propane triméthylol,
 - ou diglycidyléthers de Bisphénol A,
 • les époxydes d'alpha-oléfines, époxyde NOVOLAC, huile de soja et de lin époxydée, polybutadiène époxydé, et plus généralement un polymère diénique époxydé et monohydroxylé, saturé ou insaturé, décrit dans la demande de brevet WO-A-96/11215 (dont le contenu est incorporé en totalité par référence), obtenu par époxydation d'un polymère diénique de base de formule :



dans laquelle :

- 25 + les symboles J et K représentent des séquences ou blocs consistant dans des : homopolymères obtenus par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 24 atomes de carbone (comme par exemple : le butadiène-1,3, l'isoprène ou méthyl-2 butadiène-1,3, le phényl-2 butadiène-1,3, le pentadiène-1,3, le diméthyl-3,4 hexadiène-1,3, le diéthyl-4,5 octadiène-1,3) ; copolymères obtenus par copolymérisaiton d'au moins
 deux des diènes conjugués précités entre eux ; ou des copolymères
 obtenus par copolymérisation d'au moins un des diènes conjugués
 précités avec au moins un mon'ère insaturé éthyléniqu' ment choisi
 parmi les monomères vinyl's aromatiques ayant de 8 à 20 atom's d
 carbone (comm' par exemple : l' styrène, l'ortho-, méta- ou
 paraméthylstyrène, l' vinyl' mésitylèn', le vinyle naphtalène) ;
- 35

+ le symbole L représente une séquence ou un bloc polymère obtenu à partir des monomères vinyliques aromatiques précités ;

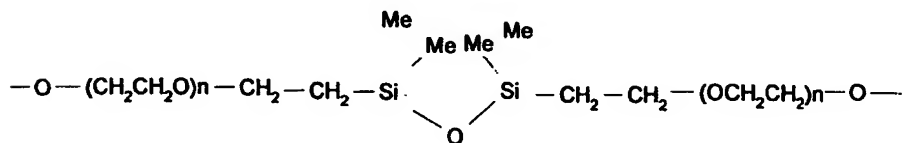
+ x et y sont des nombres égaux à zéro ou 1, x étant égal à zéro quand y = 1 et x étant égal à 1 quand y = 0 ; et z est un nombre égal à zéro ou 1 ;

5 ledit polymère diénique de base, d'une part avant époxydation, pouvant être partiellement saturé par hydrogénation, et d'autre part après époxydation, contenant de 0,1 à 7 milliéquivalents de fonction époxy par gramme de polymère diénique époxydé et monohydroxylé [comme exemple de polymères diéniques époxydés et monohydroxylés on citera les espèces
10 obtenues par époxydation des polymères diéniques de base suivants : Is-Bu-OH, Is-St/Bu-OH, Is-EtBu-OH ou Is-St/EtBu-OH, où : le symbole Is est un bloc polyisoprène, le symbole Bu est un bloc polybutadiène, le symbole EtBu est un bloc poly(éthylène-butylène) (issu de l'hydrogénation sélective d'un bloc polybutadiène), le symbole St est un bloc polystyrène (l'ensemble St/Bu représentant un bloc à base d'un copolymère statistique obtenu par
15 copolymérisation de butadiène-1,3 et de styrène), et OH est un groupe hydroxyle (l'ensemble -EtBu-OH signifiant, par exemple, que le donneur de groupe hydroxyle est attaché au bloc polybutadiène hydrogéné)], étant particulièrement préférés ;

20 α_2 alcényl-éthers, linéaires ou cycliques, pris à eux seuls ou en mélange entre eux :

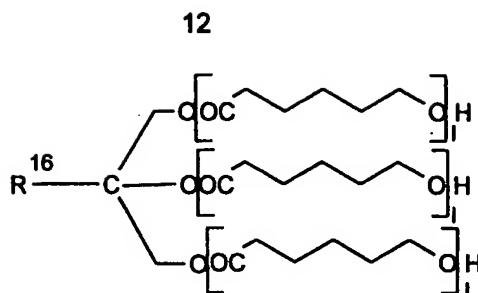
- les vinyl-éthers, en particulier l'éther de triéthylène glycol divinyle, les éthers vinyliques cycliques ou les tétramères et/ou dimères d'acroléines, et le vinyl-éther de formule suivante :

25



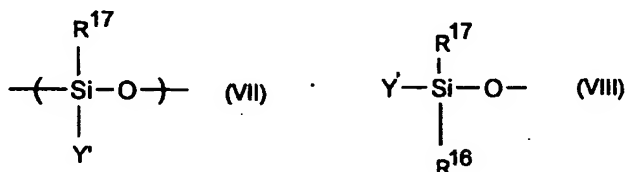
- les propényl-éthers,
- et les butényl-éthers étant, plus spécialement préférés,

30 α_3 les polyols : pris à eux seuls ou en mélange entre eux, et de préférence le composé de formule ci dessous, l étant supérieur à 1 et inférieur à 100 :



dans laquelle R^{16} est un radical alkyl linéaire ou ramifié en C_1 - C_{30} .

Selon une deuxième disposition intéressante de l'invention prise dans son second objet, la composition polymérisable et/ou réticulable est à base de monomère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s), de nature polyorganosiloxane, constitués de motifs de formule (VII) et terminés par des motifs de formule (VIII) ou cycliques constitués de motifs de formule (VII) représentées ci-dessous :



dans lesquelles :

- 10 - les symboles R^{17} sont semblables ou différents et représentent :
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
- 15 • un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone pouvant être substitué, de préférence phényle ou dichlorophényle,
- 20 • une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,
- les symboles Y^* sont semblables ou différents et représentent :
 - le groupement R^{17} ,
 - 25 • un radical hydrogène,
 - et/ou un groupement organofonctionnel réticulable par voie cationique, de préférence un groupement époxyfonctionnel t/ou vinyloxyfonctionnel, relié au silicium du polyorganosiloxane par l'intermédiaire d'un radical divalent

contenant de 2 à 20 atomes de carbone et pouvant contenir au moins un hétéroatome, de préférence de l'oxygène, et l'un au moins des symboles Y' représentant un groupement organique fonctionnel réticulable par voie cationique.

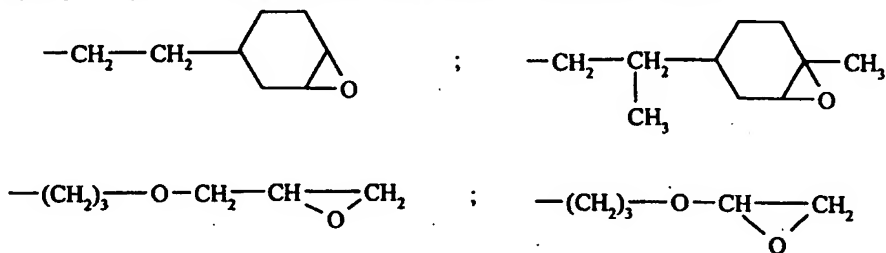
- 5 Selon une variante avantageuse de l'invention, au moins un des symboles R¹⁷ des polyorganosiloxanes utilisés dans le cadre de l'invention en tant que monomère(s), oligomère(s) ou polymère(s) représente un radical phényle, tolyle ou dichlorophényle.

- Selon une autre variante avantageuse de l'invention, les polyorganosiloxanes utilisés comportent de 1 à 10 groupements organofonctionnels par mole. Pour un 10 groupement époxyfonctionnel cela correspond à des taux d'époxyde variant de 20 à 2000 meq. molaire/100 g de polyorganosiloxane.

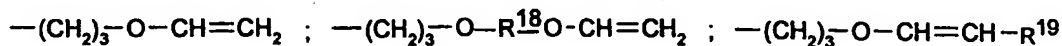
- Les polyorganosiloxanes linéaires peuvent être des huiles de viscosité dynamique à 25°C, de l'ordre de 10 à 10 000 mPa.s à 25°C, généralement de l'ordre de 50 à 5 000 mPa.s à 25°C et, plus préférentiellement encore, de 100 à 600 mPa.s à 25°C, ou 15 des gommes présentant une masse moléculaire de l'ordre de 1 000 000.

Lorsqu'il s'agit de polyorganosiloxanes cycliques, ceux-ci sont constitués de motifs (VII) qui peuvent être, par exemple, du type dialkylsiloxo ou alkylarylsiloxo. Ces polyorganosiloxanes cycliques présentent une viscosité de l'ordre de 1 à 5 000 mPa.s.

- Comme exemples de radicaux divalents reliant un groupement organofonctionnel 20 du type époxy, on peut citer ceux inclus dans les formules suivantes :



S'agissant des groupements organofonctionnels du type alkényléther, on peut mentionner ceux contenus dans les formules suivantes :



- 25 dans lesquelles :

- R¹⁸ représente :
 - un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, éventuellement substitué,
 - ou un radical arylène en C₅-C₁₂, de préférence phénylène, éventuellement substitué, de préférence par un à trois groupements alkyles en C₁-C₆,

- 30 • R¹⁹ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆.

Selon une troisième autre disposition intéressante de l'invention prise dans son second objet, la composition polymérisable et/ou réticulable est à base de monomère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s), de nature polyorganosiloxane et de nature organique, notamment hydrocarbonée.

- 5 Selon une quatrième autre disposition intéressante de l'invention prise dans son second objet, la composition polymérisable et/ou réticulable est à base de monomère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s), de nature polyorganosiloxane et/ou de nature organique, notamment hydrocarbonée, et comprend en outre des monomères, oligomères et/ou polymères à groupements organofonctionnels d'espèce acrylate; et
- 10 notamment acrylates époxydés, acrylo-glycero-polyester, acrylates multifonctionnels, acrylo-uréthanes, acrylo-polyéthers, acrylo-polyesters, polyesters insaturés, acrylo-acryliques.

- Ces espèces acryliques, éventuellement en mélange, utilisables avec des monomère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) de nature polyorganosiloxane et/ou
- 15 de nature organique, sont choisies de préférence parmi les espèces suivantes : triacrylate de triméthylolpropane, diacrylate de tripropylèneglycol, glycidylpropyl triacrylate, pentaérythritol triacrylate, triméthylolpropane éthoxylatetriacrylate, Bisphénol-A éthoxylate diacrylate, tripropylèneglycol diacrylate, triéthylèneglycol diacrylate, tétraéthylèneglycoldiacrylate, polyethers acrylates, polyesters acrylates (par exemple le
- 20 produit Ebecryl 810 de la société UCB-Radcure), et époxy acrylates (par exemple le produit Ebecryl 600 de la société UCB-Radcure).

Il est rappelé que, dans le présent mémoire, l'expression "acrylique" englobe des composés comprenant la fonction de type $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$ ou de type $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$.

- 25 Classiquement les compositions selon l'invention, prises dans son second objet, peuvent comprendre, en outre, un ou plusieurs additifs choisis en fonction de l'application finale visée.

- Quand la composition polymérisable et/ou réticulable est à base d'au moins l'une des espèces organiques $\alpha_{1,1}$ à α_3 , en mélange éventuellement avec des monomères,
- 30 oligomères et/ou polymères de nature acrylique, les additifs peuvent être notamment des composés éventuellement sous forme de polymères, à hydrogènes mobiles comme des alcools, des glycols et des polyols, utiles pour améliorer la flexibilité du matériau durci après polymérisation et/ou réticulation ; on peut citer par exemple les polycaprolactones-polyols, en particulier le polymère obtenu au départ de 2-éthyl-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propane-di I et de 2-oxépanone tel que le produit TON POLYOL-301 commercialisé par
- 35 la Société UNION CARBIDE, ou les autres polymères commerciaux TONE POLYOL 201 et TONE POLYOL 12703 de la société UNION CARBIDE. En outre, dans ce cas, on peut

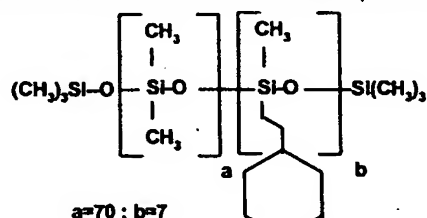
citer comme additifs, les diacides à longue chaîne alkyle, les esters gras d'acides insaturés époxydés ou non, par exemple l'huile de soja époxydée ou l'huile de lin époxydée, l'2-éthylhexylester époxyd', l'2-éthylhexyl époxy stéarate, l'époxyatéarate d'octyle, les esters acryliques époxydés, les acrylates d'huile de soja époxydés, les acrylates d'huile de lin époxydés, l'éther diglycidique de glycolpolypropylène, les époxydes aliphatiques à longue chaîne, etc..

Il peut s'agir encore, quelle que soit la nature de la matrice polymérisable, par exemple : de charges minérales telles que notamment des fibres synthétiques (polymères) ou naturelles broyées, du carbonate de calcium, du talc, de l'argile, du dioxyde de titane, de la silice de précipitation ou de combustion ; de photosensibilisateurs, notamment à base de thioxanthone (par exemple : isopropylthioxanthone, diéthyl thioxanthone, et chloro-1 propoxy-4 thioxanthone) ; de colorants solubles ; d'inhibiteurs d'oxydation et de corrosion ; de modulateur d'adhérence organosiliciques ou non ; d'agents fongicides, bactéricides, anti-microbiens ; et/ou de tout autre matériau n'interférant pas avec l'activité catalytique de l'amorceur et n'absorbant pas dans la gamme de longueur d'onde choisie pour la photoactivation.

Les Exemples et Tests suivants sont donnés à titre illustratif. Ils permettront notamment de mieux comprendre l'invention et de faire ressortir tous ses avantages et entrevoir quelques unes de ses variantes de réalisation.

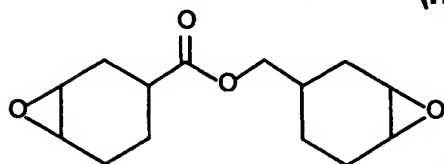
20 **EXEMPLES et TESTS**

Les produits utilisés dans les exemples sont les suivants :

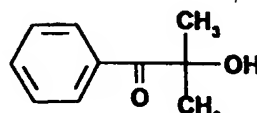


a=70 ; b=7

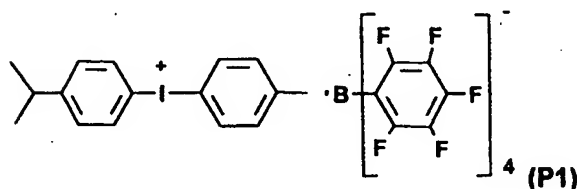
(H1)



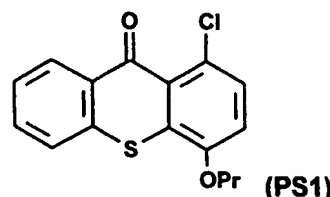
(M1)



(P2)



(P1)



(PS1)

M1 est un produit commercialisés sous la référence UVR6105 ou UVR6110 par la société UNION CARBIDE.

P1 est l'amorceur de type borate d'onium, et **P2** est l'amorceur de type benzophénone. Le chloro-1 propoxy-4 thioxanthone est utilisé comme photo-sensibilisateur **PS1**.

L'alcool utilisée **T1**, est le produit TONE POLYOL 301 de la société UNION CARBIDE.

Exemple 1 : préparation d'encre blanches

Une base pigmentaire concentrée ("B.P.C") est obtenue par dispersion de 600 parties d'oxyde de titane de type rutile commercialisé sous la référence R960 par la société DUPONT DE NEMOURS, et 400 parties de résine époxyde cycloaliphatique **M1** dans un réacteur de 2 litres muni d'une agitation centrale tripale.

La base pigmentaire concentrée est obtenue par mélange pendant 30 mn avec la poudre d'oxyde de titane coulée auparavant sur la résine **M1** préchauffée à 40°C.

La base pigmentaire est ensuite broyée sur un broyeur tricylindre de façon à obtenir une dispersion dont la granulométrie est inférieure à 10 µm.

Cette base pigmentaire est stable au stockage. A une température pouvant être comprise entre -20°C et 100°C, ses propriétés ne sont pas affectées pendant plusieurs mois.

Quatre solutions d'amorceurs sont préparées :

Réactifs	Solution 1	Solution 2	Solution 3	Solution 4
P1	9,4	9,6	8	7,5
P2	0	9,6	9,5	7,5
PS1	9,4	9,6	9,5	9
Isopropanol	15,6	4,8		0
M1	65,6	66,4	68,2	76

A partir de ces quatre solutions d'amorceurs, quatre formulations d'encre blanches sont préparées :

Réactifs	Formulation 1	Formulation 2	Formulation 3	Formulation 4
Solution 1	6,4	0	0	0
Solution 2	0	6,3	0	0
Solution 3	0	0	6,3	0
Solution 4	0	0	0	6,6
M1	6,4	6,5	6,5	6,2
B.P.C	81,7	81,7	81,7	81,7
T1	4	4	4	4
BYK361*	1,5	1,5	1,5	1,5
Total	100	100	100	100
P1%	0,6	0,6	0,5	0,5

(*Agent de surface commercialisé par la société BYK)

- 5 Le séchage des encres est évalué sur un banc U.V. de la société IST muni de deux lampes de puissance 200 W/cm : une lampe au mercure dopée gallium et une lampe au mercure non dopée travaillant à puissance maximale.

Test 1 : résistance aux solvants des encres blanches formulées à l'exemple 1

- 10 On mesure la résistance aux solvants des encres obtenues après séchage de films de 12 μ m sur une barre d'enduction manuelle de référence n°2 de la société ERICHSEN en notant le nombre d'aller-retours nécessaires effectués à l'aide d'un chiffon imbibé de solvant pour désagréger la couche d'encre après 24 heures de séchage.

Le solvant utilisé est la méthyléthylcétone (MEK).

L'adhésion des couches d'encre est mesurée selon le test normalisé d "crosshatch NFT30-038".

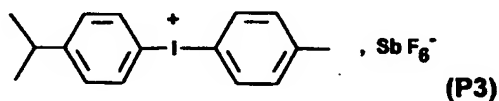
Réactifs (%)	Formulation 1	Formulation 2	Formulation 3	Formulation 4
vitesse limite(m/mn)	7	40	25	30
V(m/mn)	3	15	10	15
MEK	>100	>100	>100	>100
Adhésion*	0	0	0	0

La formulation 1 ne renfermant pas d'amorceur radicalaire **P2** sèche très difficilement.

5 Les formulations 2, 3 et 4 comprenant le système amorceur **P1** et **P2** sèchent à des vitesses beaucoup plus élevées, ce qui les rend notamment convenables par exemple pour être utilisées sur une chaîne de fabrication de boîtiers aérosols.

A titre de comparaison, les formulations 1 et 4 ont été préparées en remplaçant l'amorceur **P1** par le photoamorceur **P3**.

10



Pour les formulations 1 et 4 avec l'amorceur **P3**, on n'observe aucun séchage pour des concentrations identiques à celle de **P1**.

15 Pour obtenir un séchage correct, il faut une concentration en photoamorceur **P3** au moins supérieure à 1.5% en poids, avec ou sans amorceur radicalaire **P2**.

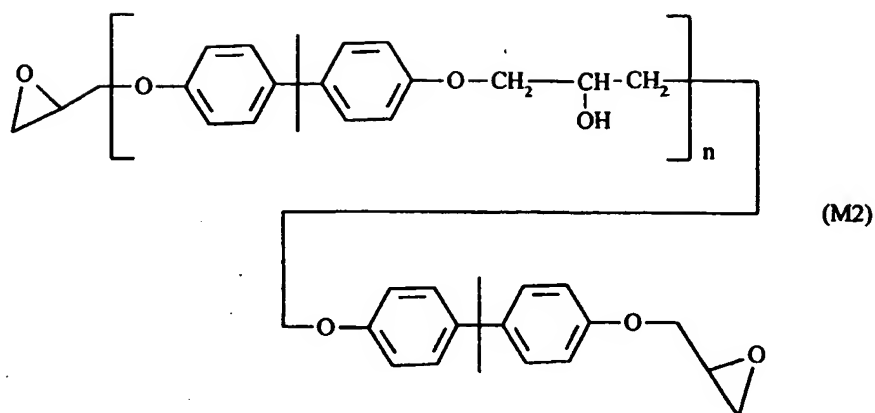
En outre, les revêtements obtenus avec une concentration en photoamorceur **P3** supérieure à 1,5% en poids sont colorés (couleur rose).

20 Le photoamorceur **P3** est donc bien moins performant que le photoamorceur **P1**, l'acide libéré sous rayonnement à partir du sel d'antimoine étant bien moins performant que dans le cas de l'anion borate. En outre, l'ajout de benzophénone **P2** n'améliore pas les performances de l'amorceur **P3**, contrairement aux performances optimisées du couple **P1** et **P2**.

Exemple 2 : préparations de résines époxydes

25 Des formulations de résines époxydes pour matériaux composites sont obtenues en mélangeant une solution d'amorceur **P1**, **P2** et le photosensibilisateur **PS1** avec une résine **M2**.

La résine époxyde **M2** est à base de Bisphénol-A diglycidyléther et de ses homologues supérieurs obtenus par condensation du Bisphénol-A- sur l'epichlorhydrin.



La résine **M2** de viscosité 20 000 mPa.s est diluée avec 13% d'isopropanol ou 13% de méthyléthylcétone afin d'abaisser sa viscosité à environ 300 mPa.s.

On rajoute à 100 parties de résine **M2**, 5,51 parties d'une solution d'amorceur
5 contenant 9,07% de **P1**; 9,07% de **PS1** ; 9,07% de **P2** et 72,8% de résine **M1**.

On mélange le tout afin d'obtenir un mélange homogène.

On imprègne ensuite six pièces de tissu de verre de 300 g /m² avec la résine
contenant la solution d'amorceur de façon à obtenir après évaporation du solvant,
pendant 30 mn, sous vide de 100 mm Hg et à 80°C, un taux d'imprégnation compris
10 entre 30 et 50%.

A ce stade, les pièces de tissus préimprégnées obtenues sont stables à
température ambiante et à l'abri de la lumière pendant plusieurs jours, c'est-à-dire, on
n'observe pas de polymérisation.

Le séchage des pièces de tissus préimprégnées est ensuite effectué sous U.V.
15 sans traitement thermique ultérieur ou avec un traitement thermique ultérieur.

A. Séchage avec traitement thermique

On applique à chaque face des 6 tissus préimprégnés une dose U.V. telle que
décrite à l'exemple 1 pour une vitesse de défilement du banc U.V. de 30 m/mn.

On empile ensuite les 6 tissus et on presse le tout 10 minutes à 90°C sous 5 10⁵
20 Pascals.

On obtient après démoulage un matériau composite d'environ 2 mm d'épaisseur
dont la température de transition vitreuse mesurée par analyse différentielle
calorimétrique est de 120°C.

On visualise également le taux d'époxydes résiduels n'ayant pas réagi en mesurant
25 une éventuelle chaleur de réaction.

Après plusieurs essais de reproductibilité on enregistre un taux d' ' poxy résiduels
inférieur à 10% et le plus souvent inféri ur à 5%.

B. Séchage sous U.V. seul

Les 6 carrés de tissu de verre imprégnés sont maintenus plaqués sur une plaque inox entre deux feuilles d polyester en appliquant un vide aux carrés de 100 mm Hg.

- On irradie ensuite l'ensemble maintenu sous vide à travers la feuille polyester pendant cinq secondes avec deux lampes. La première lampe est une lampe Hg/Ga de 200 W/cm utilisée à pleine puissance et la seconde lampe est une lampe Hg de 200 W/cm fonctionnant à 80 W/cm pour ne pas trop sécher en surface.

Après refroidissement à température ambiante, on obtient un matériau composite dont la température de transition vitreuse se situe autour de 120°C et renfermant moins de 10% de fonctions époxydes résiduelles.

Exemple 3 : préparation de compositions pour vernis organique et évaluation sur banc U.V.

On étudie la réticulation des formulations 5 et 6 suivantes :

Réactifs	Formulations 5	Formulations 6
Résine M1	84 parties	84 parties
Alcool T1	15 parties	15 parties
Agent de surface BYK361	1 partie	1 partie
P1	0.25 partie	0.25 partie
P2	1 partie	0 partie
isopropanol	0 partie	1 partie

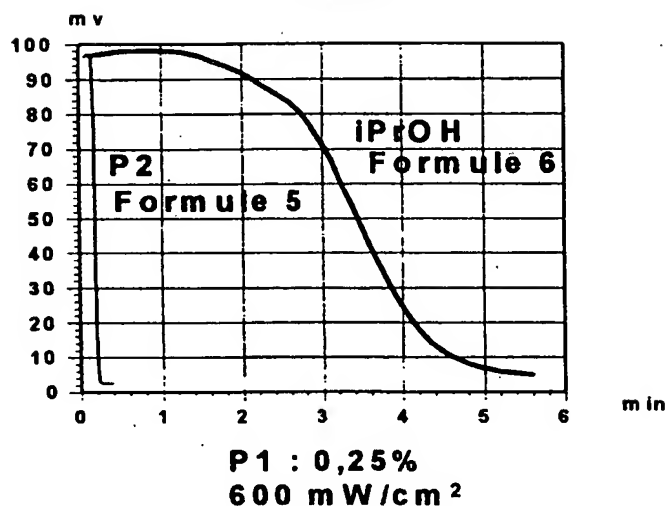
- A. La réticulation est effectuée en couche épaisse de 2 mm en utilisant une lampe à arc haute pression Hg reliée à une fibre optique de 8 mm de diamètre commercialisée par la société EFOS (Ultracure 100SS).

La fibre optique est reliée à la cuve de mesure d'un appareillage RAPRA "Vibrating Needle Curemeter" (V.N.C.). L'aiguille vibrante plonge dans la matrice époxy (1 cm³) et on mesure une différence de potentiel selon le degré de réticulation à une fréquence donnée de vibration qui est de 40 Hz.

Lorsqu'on irradie le milieu atteint le point de gel très rapidement. Cela se traduit par une variation du potentiel mesuré. On enregistre la courbe de variation de potentiel tout au long de l'exposition U.V. et on reporte la valeur du temps qui correspond à 95% de la variation totale (= T95).

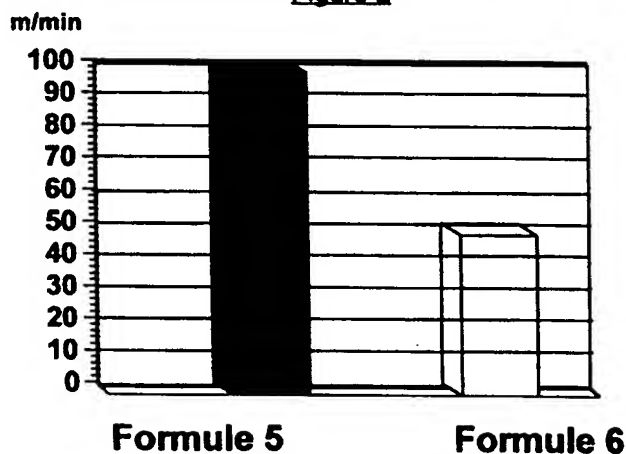
Dans le cadre de nos essais, la figure 1, ci-dessous, indique les résultats enregistrés au RAPRA en couche épaisse pour les formulations 5 et 6. Selon cette figure T95 de la formulation 5 avec la benzophénone P2 est très inférieur à celui de la formulation 6 sans benzophénone P2, ce qui signifie que le système amorceur P2 et P1 active fortement la réticulation.

Figure 1



B. Des films de 12 μm ont été préparés avec un support polyester sur une barre d'enduction manuelle de référence n°2 de la société ERICHSEN. Les résultats conduisent aux mêmes conclusions que précédemment, c'est-à-dire le système benzophénone P2 et borate d'onium P1 accélère fortement la réticulation; en effet, en accord avec la figure 2, la vitesse de séchage de la formulation 5 est deux fois plus élevée que celle de la formulation 6.

Figure 2



20 Exemple 4 : préparation de composition pour vernis silicone et évaluation sur banc U.V.

Une formulation 7 de silicone photoréticulable est préparée en mélangeant 100 parties d'une huile silicone H1 avec deux parties d'une solution à 20% d'amorceur P1 dans l'amorceur P2.

25 Cette formulation 7 est homogénéisée pendant cinq minutes par agitation magnétique.

On a valu alors le potentiel de séchage de cette formulation 7 sous la forme d'un revêtement de 1 micromètre sur un papier de type glassine (SIBILLE) avec une vitesse de défilement de 100 m/mn en présence d'une source U.V. mercure à arc avec une puissance de 120 W/cm. On a alors :

- 5 - une dose de 0.05 J/cm² ; U.V.-A (320-390 nm)
- une dose de 0.04 J/cm² U.V.-B (280-320 nm)
- et une dose de 0.005 J/cm², U.V.-C (250-260 nm).

La formulation silicone 7 sèche parfaitement et on n'observe aucune trace au doigt. Le revêtement obtenu ne présente aucune tendance au gommage lorsqu'on le soumet à un test de friction avec l'index sur plus de dix aller-retours.

A titre comparatif, on prépare une formulation silicone 7' sans amorceur P2, en mélangeant 100 parties d'une huile silicone H1 avec deux parties d'une solution à 20% d'amorceur P2 dans l'isopropanol. Le séchage obtenu est bon, toutefois, on observe une nette tendance au gommage lorsqu'on soumet le support siliconé au test de friction avec l'index.

Exemple 5 : composition pour vernis silicone et évaluation de son degré de réticulation

La composition à base de silicone est identique à celle de la formulation 7. A titre de comparaison, une formulation 7'' sans amorceur P2 est préparée en mélangeant 100 parties d'une huile silicone H1 avec 2 parties d'une solution à 20% d'amorceur P2 dans le diacétone alcool.

Les tests ont été réalisés à l'aide d'un appareil d'enduction sur papier équipée d'une lampe FUSION H travaillant à 120W/ cm.

i) Après enduction sur papier de type glassine (SIBILLE) à une vitesse de 100 m/mn, on mesure les matières extractibles dans l'hexane. Pour la formulation 7, on obtient seulement 4% de matières extractibles tandis que pour la formulation 7'', on obtient 11,3% de matières extractibles ; ce qui signifie que la réticulation du revêtement est plus importante à partir de la formulation 7.

ii) les papiers enduits obtenus respectivement à partir de la formulation 7 et de la formulation 7'' sont ensuite mis en contact avec un papier adhésif TESA 4970. Les forces de pelage ont été mesurées après 20 heures et 6 jours à une température de 70°C.

Pour le papier enduit à partir de la formulation 7, la force de pelage est de 30 g/m après 20 heures, et de 40 g/m après 6 jours.

Pour le papier enduit à partir de la formulation 7'', la force de pelage est de 30 g/m après 20 heures, et de 80 g/m après 6 jours.

Exemple 6 : composition pour vernis silicone et évaluation sur banc U.V.

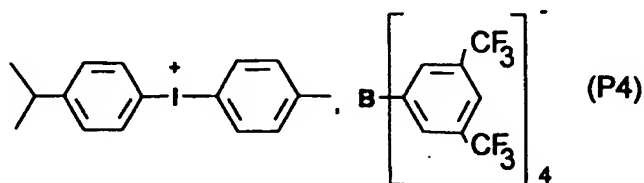
1) Préparation des solutions d'amorceur(s) suivantes :

Ingrédients (1)	Solution A	Solution B	Solution C	Solution D
P1 (2)	20	—	10,45	—
P4 (3)	—	20	—	20
P2 (4)	—	—	20,90	40
Solvant	méthyléthylcétone 80	méthyléthylcétone 80	diisopropyl- naphtalène 68,65	méthyléthylcétone 40

(1) Les diverses proportions sont exprimées en parties en poids.

5 (2) Amorceur de type borate d'onium dont la formule est indiquée ci-avant

(3) Amorceur de type borate d'onium dont la formule est :



(4) Amorceur possédant reste benzoyle dont la formule est indiquée ci-avant.

10

2) A partir de ces quatre solutions d'amorceur(s), quatre formulations (numérotées 8, 9, 10 et 11) de vernis organique sont préparées :

Ingrédients (5)	Formulation 8 (témoin)	Formulation 9 (témoin)	Formulation 10	Formulation 11
Résine époxyde M3 (6)	80	80	80	84
Diisopropylnaphtalène	20	20	20	16
Solution (A, B, C ou D)	Solution A 2	Solution B 2	Solution C 4	Solution D 2
P1 (7)	0,5 %	—	0,52 %	—
P4 (7)	—	0,5 %	—	0,48 %
P2 (7)	—	—	1,05 %	0,95 %

- (5) Les diverses proportions sont exprimées en parties en poids.
- (6) Polymère diénique linéaire, époxydé et monohydroxylé, obtenu par époxydation du polymère diénique de base de structure Is-EtBu-OH, possédant 1,49 milliéquivalents de fonction époxyde et 0,17 milliéquivalent de fonction OH par gramme ; ce polymère diénique époxydé et hydroxylé est commercialisé par la société SHELL sous la dénomination KRATON® EKP 207.
- (7) On indique ici le pourcentage en poids d'amorceur exprimé par rapport à la matrice M3 à photopolymériser.

Des essais de réticulation en couche épaisse de 2 mm sont réalisés sur un appareil RAPRA en reproduisant le mode opératoire décrit ci-avant dans l'exemple 3, partie A.

Les résultats obtenus, exprimés en terme de T95, sont rassemblés dans le tableau suivant :

Formulation	8	9	10	11
T 95 en minutes	1,5	1,6	0,5	1

On peut observer que l'emploi du co-amorceur à reste benzoylé P2 active fortement les amorceurs P1 (formulation 10) et P4 (formulation 11).

3) Test de réactivité en couche mince :

La solution C décrite ci-avant au §1) est utilisée à raison de 1 partie en poids pour 100 parties en poids de matrice époxyde M3. On mélange avec le système photoamorceur de façon à obtenir un mélange limpide.

On sèche un film de 12 µm appliqué sur une feuille d'aluminium d'épaisseur 0,1 mm à l'aide d'un convoyeur équipé d'une lampe au mercure à arc fonctionnant à 80 W/cm à une vitesse de 100 m/min. Le produit est non collant en surface ("tack-free") en sortie de machine.

Un essai comparatif est réalisé en l'absence d'amorceur P2 à reste benzoylé, au départ de la solution A. Le produit est collant en surface ("tacky") en sortie de machine.

REVENDICATIONS**1. Système amorceur de polymérisation et/ou de réticulation comprenant :****(1) au moins un borate d'onium dont :****5 (i) l'entité cationique est choisie parmi les sels d'onium de formule (I)**

formule dans laquelle :

- les radicaux R^1 , identiques ou différents, représentent un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C_6-C_{20} , ledit radical hétérocyclique
- 10 pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote et/ou du soufre,
- les radicaux R^2 , identiques ou différents, représentent R^1 , un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{30} , ou un radical alkényle linéaire ou ramifié en C_1-C_{30} ;
- lesdits radicaux R^1 et R^2 étant éventuellement substitués par :
- 15 • un groupement alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{25} ,
- un groupement alcoxy OR^{13} ,
- un groupement cétonique $-(C=O)-R^{13}$
- un groupement ester ou carboxylique $-(C=O)-O-R^{13}$,
- un groupement mercapto SR^{13} ,
- 20 • un groupement mercapto SOR^{13} ,
- R^{13} étant un radical choisi parmi le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, un radical linéaire ou ramifié en C_1-C_{25} , un radical aryl en C_6-C_{30} , ou un radical alkylaryl dont la partie alkyle est linéaire ou ramifiée en C_1-C_{25} et la partie aryle est en C_6-C_{30} ,
- 25 • un groupement nitro,
- un atome de chlore,
- un atome de brome,
- et/ou un groupement cyano,
- n est un nombre entier allant de 1 à $v+1$, v étant la valence de l'iode,
- 30 - m est un nombre entier allant de 0 à $v-1$, avec $n + m = v+1$;

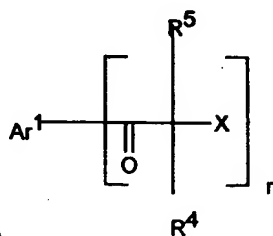
(ii) et en ce que l'entité anionique borate a pour formule (II) :

dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers tels que $0 \leq a \leq 4$, $0 \leq b \leq 4$, et
- 35 a + b = 4,
- les symboles X, identiques ou différents, représentent :

- un atome d'halogène choisi parmi le chlore et/ou le fluor avec $0 \leq a \leq 3$,
- une fonction OH avec $0 \leq a \leq 2$,
- et les radicaux R^3 , identiques ou différents, représentent :
 - un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2R^{14}$, $-O(C=O)-R^{14}$, $-O-C_nF_{2n+1}$, $-C_nF_{2n+1}$, n étant un nombre entier compris entre 1 et 20 ou substitué par au moins 2 atomes d'halogène, en particulier le fluor,
 - un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que biphényle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène, notamment un atome de fluor ou un groupement électroattracteur tel que $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2R^{14}$, $-O(C=O)-R^{14}$, R^{14} étant $-O-C_nF_{2n+1}$, $-C_nF_{2n+1}$, n étant un nombre entier compris entre 1 et 20 ;

(2) et au moins une benzophénone répondant à l'une des formules (III) à (VI) suivantes :

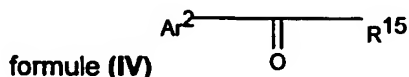


formule (III)

dans laquelle :

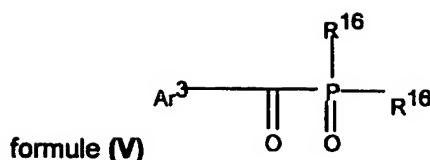
- lorsque $n = 1$, Ar^1 représente un radical aryle contenant de 6 à 18 atomes de carbone, un radical tétrahydronaphtyle, thiényle, pyridyle ou furyle ou un radical phényle porteur d'un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de F, Cl, Br, CN, OH, les alkyles linéaires ou ramifiés en C_1-C_{12} , $-CF_3$, $-OR^6$, $-OPhényle$, $-SR^6$, $-SPhényle$, $-SO_2Phényle$, $-COOR^6$, $-O(CH_2-CH=CH_2)$, $-O(CH_2H_4-O)_m-H$, $-O(C_3H_6O)_m-H$, m étant compris entre 1 et 100.
- lorsque $n = 2$, Ar^1 représente un radical arylène en C_6-C_{12} ou un radical phénylène-T-phénylène, où T représente $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$ ou $-CH_2-$,
- X représente un groupe $-OR^7$ ou $-OSiR^8(R^9)_2$ ou forme, avec R^4 , un groupe $-O-CH(R^{10})-$,

- R_4 représente un radical alkyl linéaire ou ramifié en C_1-C_8 non substitué ou porteur d'un groupe $-OH$, $-OR^6$, acyloxy en C_2-C_8 , $-COOR^6$, $-CF_3$, ou $-CN$, un radical alcényle en C_3 ou C_4 , un radical aryle en C_6 à C_{18} , un radical phénylalkyle en C_7 à C_9 .
- 5 - R^5 a l'une des significations données pour R^4 ou représente un radical $-CH_2CH_2R^{11}$, ou encore forme avec R^4 , un radical alkylène en C_2-C_8 ou un radical oxa-alkylène ou aza-alkylène en C_3-C_9 .
- R^6 représente un radical alkyle inférieur contenant de 1 à 12 atomes de carbone,
- 10 - R^7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{12} , un radical alkyle en C_2-C_8 porteur d'un groupe $-OH$, $-OR^6$ ou $-CN$, un radical alcényle en C_3-C_6 , un radical cyclohexyle ou benzyle, un radical phényle éventuellement substitué par un atome de chlore ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{12} , ou un radical tétrahydropyrannyle-2,
- 15 - R^8 et R^9 sont identiques ou différents et représentent chacun un radical alkyle en C_1-C_4 ou un radical phényle,
- R^{10} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_8 ou un radical phényle,
- R^{11} représente un radical $-CONH_2$, $-CONHR^6$, $-CON(R^6)_2$, $-P(O)(OR^6)_2$ ou pyridyle-2 ;
- 20



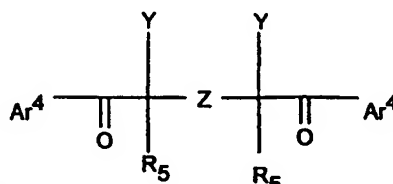
dans laquelle :

- Ar^2 a la même signification que Ar^1 de la formule (III) dans le cas où $n = 1$,
- 25 - R^{15} représente un radical choisi parmi le groupe constitué d'un radical Ar^2 , un radical $-(C=O)-Ar^2$, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{12} , un radical cycloalkyle en C_6-C_{12} , et un radical cycloalkyle formant un cycle en C_6-C_{12} avec le carbone de la cétone ou un carbone du radical Ar^2 , ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants choisis
- 30 dans le groupe constitué de $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-CN$, $-OH$, $-CF_3$, $-OR^6$, $-SR^6$, $-COOR^6$, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C_1-C_{12} porteur éventuellement d'un groupe $-OH$, $-OR^6$ et/ou $-CN$, et les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en C_1-C_8 ;



dans laquelle :

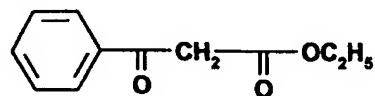
- Ar^3 a la même signification que Ar^1 de la formule (III) dans le cas où $n=1$.
- R^{16} , identiques ou différents, représentent un radical choisi parmi le groupe constitué d'un radical Ar^3 , un radical $-(\text{C}=\text{O})-\text{Ar}^3$, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{12} , un radical cycloalkyle en C_6-C_{12} , ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{OR}^6$, $-\text{SR}^6$, $-\text{COOR}^6$, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C_1-C_{12} porteur éventuellement d'un groupe $-\text{OH}$, $-\text{OR}^6$ et/ou $-\text{CN}$, et les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en C_1-C_8 ;



dans laquelle :

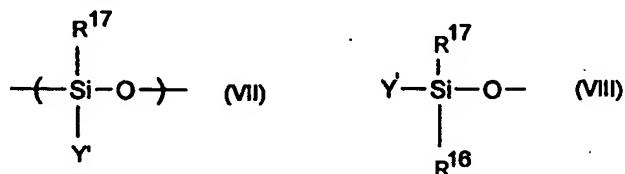
- R^5 , identiques ou différents, ont les mêmes significations que dans la formule (III),
- Y , identiques ou différents, représentent X et/ou R^4 .
- Z représente :
 - une liaison directe,
 - un radical divalent alkylène en C_1-C_6 , ou un radical phénylène, diphenylène ou phénylène-T-phénylène; ou encore forme, avec les deux substituants R^5 et les deux atomes de carbone porteurs de ces substituants, un noyau de cyclopentane ou de cyclohexane,
 - un groupe divalent $-\text{O}-\text{R}^{12}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{SiR}^8\text{R}^9-\text{O}-\text{SiR}^8\text{R}^9-\text{O}-$, ou $-\text{O}-\text{SiR}^8\text{R}^9-\text{O}-$,
- R^{12} représente un radical alkylène en C_2-C_8 , alcénylène en C_4-C_6 ou xylène.
- et Ar^4 a la même signification que Ar^1 de la formule (III) dans le cas où $n=1$.

2. Système amorceur selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'entité anionique du borate d'onium est choisie parmi le groupe constitué de $[B(C_6F_5)_4]^-$, $[B(C_6H_3(CF_3)_2)_4]^-$, $[B(C_6H_4OCF_3)_4]^-$, $[B(C_6H_4CF_3)_4]^-$, $[(C_6F_5)_2 B F_2]^-$, $[C_6F_5 B F_3]^-$, $[B(C_6H_3F_2)_4]^-$, et leur mélange.
3. Système amorceur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'entité anionique du sel d'onium est choisie parmi $B(C_6F_5)_4^-$, $[B(C_6H_3(CF_3)_2)_4]^-$, $[B(C_6H_4OCF_3)_4]^-$ et leur mélange.
4. Système amorceur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'entité cationique du borate d'onium est choisie parmi le groupe constitué de :
- $[(C_6H_5)_2 I]^+$, $[C_8H_{17} - O - C_6H_5 - I - C_6H_5]^+$,
 $[C_{12}H_{25} - C_6H_5 - I - C_6H_5]^+$, $[(C_8H_{17} O - C_6H_5)_2 I]^+$,
 $[(C_8H_{17}) - O - C_6H_5 - I - C_6H_5]^+$, $[(C_{12}H_{25} - C_6H_5)_2 I]^+$,
 $[(CH(CH_3)_2 - C_6H_5) - I - C_6H_5 - CH_3]^+$, $[C_6H_4 - O - C_6H_4 - I - C_6H_4]^+$,
 $[C_6H_4 - (C=O) - C_6H_4 - I - C_6H_4]^+$, $[C_6H_4 - O - C_6H_4 - I - C_6H_4 - O - C_6H_4]^+$,
 $[C_6H_4 - (C=O) - C_6H_4 - I - C_6H_4 - (C=O) - C_6H_4]^+$,
 $[C_6H_4 - I - C_6H_4 - O - CH_2 - O - C(OH) - C_{12}H_{25}]^+$ et leur mélange.
5. Système amorceur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la benzophénone est choisie parmi le groupe constitué de :
- 4,4'-diméthoxybenzoïne ; phénanthrènequinone ;
 2-éthylantraquinone ; 2-méthylantraquinone ;
 1,8-dihydroxyanthraquinone ; dibenzoylperoxyde ;
 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone ; benzoïne ;
 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone ; benzaldéhyde ;
 4-(2-hydroxyéthoxy)phényl-(2-hydroxy-2-méthylpropyl) cétone ;



et leur mélange.

6. Composition polymérisable et/ou réticulable par voie cationique sous activation thermique, photochimique ou de faisceau d'électrons, comprenant au moins une matrice à base de monomères, d'oligomères et/ou de polymères à groupements organofonctionnels et au moins un système amorceur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que les monomères, oligomères et/ou polymères sont de nature organique et/ou de nature polyorganosiloxanique ; les groupements organofonctionnels étant des groupements époxydes, oxétannes, alkényléthers et/ou acryliques.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, caractérisée en ce que les monomères, oligomères et polymères à groupements organofonctionnels sont de nature polyorganosiloxanique, et constitués de motifs de formule (VI) et terminés par des motifs de formule (VII) ou cycliques constitués de motifs de formule (VI) représentées ci-dessous :



dans lesquelles :

- les symboles R^{17} sont semblables ou différents et représentent :
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
 - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
 - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone pouvant être substitué, de préférence phényle ou dichlorophényle,
 - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxyes contenant 1 à 3 atomes de carbone,
- les symboles Y sont semblables ou différents et représentent :
 - le groupement R^{17} ,
 - un radical hydrogène,

- 5 et/ou un groupement organofonctionnel réticulabl par voie cationique, de préférence un groupement époxyfonctionnel et/ou vinyloxyfonctionnel, relié au silicium du polyorganosiloxane par l'intermédiaire d'un radical divalent contenant de 2 à 20 atomes de carbone et pouvant contenir au moins un hétéroatome, de préférence de l'oxygène,

et l'un au moins des symboles Y' représentant un groupement organique fonctionnel réticulable par voie cationique.
- 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que au moins un des symboles R¹⁷ des polyorganosiloxanes utilisés représente un radical phényle, tolyle ou dichlorophényle.
- 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, caractérisée en ce que les monomères, oligomères et/ou polymères, de nature organique, à groupements organofonctionnels appartiennent à au moins l'une des espèces suivantes :

 - $\alpha_{1.1}$ les époxydes cycloaliphatiques, pris à eux seuls ou en mélange entre eux,
 - $\alpha_{1.2}$ les époxydes non cycloaliphatiques, pris à eux seuls ou en mélange entre eux,
 - α_3 les polyols : pris à eux seuls ou en mélange entre eux,
 - α_2 les alcényl-éthers, linéaires ou cycliques, pris à eux seuls ou en mélange entre eux.
- 11. Composition selon la revendications 10, caractérisée en ce que les monomères, oligomères et/ou polymères de nature organique sont choisis dans le groupe formé par :

 - les espèces $\alpha_{1.1}$ consistant dans le 3,4-époxydicyclohexylméthyl-3',4'-époxydicyclohexane carboxylate et le bis(3,4-époxydicyclohexyl)adipate ;
 - les espèces $\alpha_{1.2}$ consistant dans :
 - les époxydes du type de ceux résultant de la condensation de bis-phénol A éventuellement alkoxyté et d'épichlorhydrine et éventuellement de 1,6-hexanediol, de glycérol, de néopentylglycol ou de propane triméthylol,
 - les époxydes NOVOLAC,
 - les polymères diéniques époxydés et monohydroxylé, saturés ou insaturés ;
 - les espèces α_2 de consistant dans les vinyl-éthers, l s propényl-éthers et les butényl-éth rs.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, caractérisée en ce que la composition polymérisable et/ou réticulable comprend en outre des monomères, oligomères et/ou polymères à groupements organofonctionnels définis en accord avec la revendication 10 ou 11.
- 5
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, caractérisée en ce que la composition réticulable comprend de plus, des monomères, oligomères et/ou polymères à groupements organofonctionnels d'espèce acrylate; et notamment acrylates époxydés, acrylo-glycero-polyesters, acrylates
- 10 multifonctionnels, acrylo-uréthanes, acrylo-polyéthers, acrylo-polyesters, polyesters insaturés, acrylo-acryliques,
14. Résine susceptible d'être obtenue à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 13.
- 15
15. Revêtement à base de résine selon la revendication 14.
16. Revêtement selon la revendication 15, caractérisé en ce que le revêtement est un vernis, un revêtement adhésif, un revêtement anti-adhérent et/ou une encre.
- 20
17. Matériau composite susceptible d'être obtenu à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 13.
18. Objet dont une surface au moins est revêtue de résine selon la revendication 14 ou d'un matériau composite selon la revendication 17.
- 25
19. Utilisation de résine selon la revendication 14 pour la fabrication de revêtements ou de matériaux composites.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/01620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F4/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 562 897 A (RHONE-POULENC) 29 September 1993 cited in the application -----	

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 November 1998

Date of mailing of the international search report

25/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01620

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 562897 A	29-09-1993	FR 2688783 A	24-09-1993
		AU 3517093 A	30-09-1993
		CA 2092135 A	24-09-1993
		FI 931253 A	24-09-1993
		JP 2557782 B	27-11-1996
		JP 6184170 A	05-07-1994
		US 5468902 A	21-11-1995
		US 5550265 A	27-08-1996
		US 5668192 A	16-09-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. n° de l'internationale No

PCT/FR 98/01620

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C08F4/52

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 562 897 A (RHONE-POULENC) 29 septembre 1993 cité dans la demande -----	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"A" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 novembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/11/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cauwenberg, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D 1de Internationale No

PCT/FR 98/01620

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 562897 A	29-09-1993	FR 2688783 A	24-09-1993
		AU 3517093 A	30-09-1993
		CA 2092135 A	24-09-1993
		FI 931253 A	24-09-1993
		JP 2557782 B	27-11-1996
		JP 6184170 A	05-07-1994
		US 5468902 A	21-11-1995
		US 5550265 A	27-08-1996
		US 5668192 A	16-09-1997